

N an PTO892 ~~JP...~~ (08/22/04).

PAT-NO: JP359062624A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 59062624 A

TITLE: EPOXY RESIN COMPOSITION FOR
ENCAPSULATION HAVING HIGH
TRANSPARENCY

PUBN-DATE: April 10, 1984

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

KUROKAWA, TOKUO

OKUNOYAMA, TERU

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

TOSHIBA CHEM CORP

COUNTRY

N/A

APPL-NO: JP57171006

APPL-DATE: October 1, 1982

INT-CL (IPC): C08G059/42, C08K005/49 , C08L063/00 ,
H01L023/30 , H01L033/00

US-CL-CURRENT: 528/365

ABSTRACT:

PURPOSE: To prepare the titled composition capable of keeping high transparency for a long period, having extremely low tendency of discoloration at high temperature, and giving a transparent cured resin in a short time, by compounding a thiophosphite as a discoloration inhibitor to an epoxy resin containing an acid anhydride hardener.

CONSTITUTION: The objective composition is prepared by

compounding (A) an epoxy resin containing preferably 0.5~1.8 equivalent of an acid anhydride hardener such as phthalic anhydride, based on 1 epoxy equivalent, with (B) preferably 0.05~8wt% of a thiophosphite (e.g. trilauryl trithiophosphite, triisopropyl trithiophosphite, etc.) as a discoloration inhibitor.

USE: Encapsulation of light-emitting element and light-receiving element, etc.

COPYRIGHT: (C)1984,JPO&Japio

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—62624

⑬ Int. Cl.³

C 08 G 59/42

C 08 K 5/49

C 08 L 63/00

H 01 L 23/30

33/00

識別記号

C A M

庁内整理番号

6958—4 J

7342—4 J

6958—4 J

7738—5 F

6666—5 F

⑭ 公開 昭和59年(1984)4月10日

発明の数 1

審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑮ 透明性良好な封止用エポキシ樹脂組成物

⑯ 発明者 奥野山輝

川崎市川崎区千鳥町9番2号東

芝ケミカル株式会社千鳥町工場

内

⑰ 特 願 昭57—171006

⑱ 出 願 昭57(1982)10月1日

⑲ 発明者 黒川徳雄

川崎市川崎区千鳥町9番2号東

芝ケミカル株式会社千鳥町工場

内

⑳ 出 願 人 東芝ケミカル株式会社

東京都港区新橋3丁目3番9号

㉑ 代理人 弁理士 諸田英二

明 細 書

1. 発明の名称

透明性良好な封止用エポキシ樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

1 酸無水物系硬化剤を含むエポキシ樹脂に、着色防止剤としてチオフォスファイト類を配合することを特徴とする透明性良好な封止用エポキシ樹脂組成物。

2 チオフォスファイト類がエポキシ樹脂組成物に対して0.05重量%～8重量%であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の透明性良好な封止用エポキシ樹脂組成物。

3. 発明の詳細な説明

〔発明の技術分野〕

本発明は、発光素子、受光素子などを封止する透明性良好なエポキシ樹脂組成物に関する。

〔発明の技術的背景とその問題点〕

近年、種々の表示用等に実用されている発光ダイオード等の発光装置は樹脂封止によって製造されている。封止用の樹脂としては、液状のエポキ

シ樹脂等によって発光装置を成形している。

しかしながら硬化して透明なエポキシ樹脂組成物を得ることは非常に困難で、現在一般的にカルボン酸無水物がエポキシ樹脂の硬化に用いられている。しかしカルボン酸無水物とエポキシ樹脂により得られる硬化物は、アミン硬化等と比べると着色は少ないものの、硬化時の温度が130～140℃以上になると着色が著しくなるため、硬化温度を低くおさえ、硬化に3時間以上の長時間を必要とするという欠点がある。

また酸無水物系の硬化剤によりエポキシ樹脂を硬化させる場合は、硬化促進のため硬化促進剤を加えることが多い。しかしこれらの硬化促進剤は、添加により着色も著しくなる場合が多い。

さらにカルボン酸無水物等で得た比較的着色の少ないエポキシ樹脂硬化物でも、経時変化により着色が進み、特に100℃以上の高温雰囲気では着色が著しく進行するという欠点を有している。これらの点から樹脂封止型発光装置は、封止樹脂の着色という点で多くの問題を有していた。

〔 発明の目的 〕

本発明は上記の事情に鑑みてなされたもので、短時間で透明な硬化物が得られ、かつ比較的高温の雰囲気下で長時間透明性を維持しうるエポキシ樹脂組成物を提供しようとするものである。

〔 発明の概要 〕

上記の目的を達成すべく鋭意検討を重ねた結果、エポキシ樹脂系にチオフォスファイト類を加えることにより、透明な硬化物でかつ高温時の着色の著しく少ないエポキシ樹脂組成物が得られることを知見したものである。

すなわち本発明は、酸無水物系硬化剤を含むエポキシ樹脂に着色防止剤としてチオフォスファイト類を配合することを特徴とする透明性良好な封止用エポキシ樹脂組成物である。

本発明に使用するエポキシ樹脂としては、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂、ビスフェノール F 型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、含複素環エポキシ樹脂、水

れた着色の少ないものを使用することが望ましく、エポキシ樹脂に配合する割合は 1 エポキシ当量に対し 0.5 ～ 1.8 当量の範囲である。これらの酸無水物は単独もしくは 2 種以上混合して使用することもできる。

本発明で使用する硬化促進剤としては、第 3 級アミン類、イミダゾール類、カルボン酸金属塩、第 4 級アンモニウム塩、第 4 級リン酸塩、ジアザ-ビスクロ-アルケン類およびその塩類等を挙げることができる。これらの硬化促進剤の添加量は、エポキシ樹脂またはエポキシ樹脂とカルボン酸無水物硬化剤の合計量に対し 0.05 ～ 7.0 重量%使用する。

本発明に使用される着色防止剤のチオフォスファイト類としては、トリメチルトリチオフォスファイト、トリエチルトリチオフォスファイト、トリ n-プロピルトリチオフォスファイト、トリラウリルトリチオフォスファイト、トリシクロヘキシルトリチオフォスファイト、トリフェニルトリチオフォスファイト等がある。このチオフォスファ

イビスフェノール A 型エポキシ樹脂、脂肪族系エポキシ樹脂、芳香族・脂肪族もしくは脂環式のカルボン酸とエピクロヒドリンとの反応によって得られるエポキシ樹脂、スピロ環含有エポキシ樹脂等が挙げられる。市販品の例としてはシェル化学社製の商品名エピコート 807, 827, 828, 834, 1001, 1004、チバガイギー社の商品名アララガイド CY-175, CY-182, CY-183、ダウケミカル社の商品名 DEN431, DEN438, DER332、ダイセル化学社の商品名セロキサイド 2021、旭電化工業社の商品名アデカレジ EP4080 等がある。これらのエポキシ樹脂は単独もしくは 2 種以上混合して使用してもよい。

本発明で使用する硬化剤のカルボン酸無水物の例としては、無水フタル酸、無水テトラヒドロフタル酸、無水 3,6-エンドメチレンテトラヒドロフタル酸、無水ヘキサヒドロフタル酸、無水メチルヘキサヒドロフタル酸、無水コハク酸、無水アジピン酸、無水マレイン酸、ピロメリット酸二無水物等がある。これらの硬化物は充分に精製のなさ

イト類はエポキシ樹脂、硬化剤および硬化促進剤の合計量に対し通常 0.05 重量% ～ 8 重量% 使用される。0.05 重量% 未満では着色防止効果が充分でなく、8 重量% を超えると耐水性、吸水性、熱変形温度に劣るからである。したがって上記範囲内に限定される。

本発明の透明性良好なエポキシ樹脂組成物は上述したようにエポキシ樹脂、硬化剤、硬化促進剤およびチオフォスファイト類を含むものであるがさらに必要に応じ光散乱剤、染料等の各種の添加剤を配合することができる。

〔 発明の効果 〕

このようにして得られる本発明のエポキシ樹脂組成物は優れた透明性を示し特に成形時および成形後の耐変色性に優れており、変色、光透過率の低下を嫌う樹脂封止型発光・受光装置用としてきわめて有用なものである。

〔 発明の実施例 〕

以下本発明の実施例について説明する。

実施例 1

エポン 828 (シェル化学社製エポキシ樹脂商品名) 100 g、無水ヘキサヒドロフタル酸 100 g、UCAT SA102 (サンアボット社製 1.8-ジアザビシクロ (5.4.0) ウンデセン 7 の 2 エチルヘキサ^オサン塩) 2.0 g およびトリラウリルトリチ^オフوسفァイト 2.0 g を混合かく拌して均一に混合し樹脂組成物とし、厚さ 2.0 mm、幅 20 mm、長さ 50 mm の成形物の得られる金型中に注入して、150℃30 分間加熱した。次に硬化した成形物を金型中より取り出し肉眼で着色を評価した。

上記樹脂組成物を 120℃3 時間の硬化条件で硬化後、この成形物の可視光線に対する光透過率を自記分光光度計 (日本分光社製 UVDIC-510 型) を用いて測定を行った。さらにこの成形品を 150℃で 200 時間空気雰囲気中で放置後、前記と同様な光透過率の測定を行った。これらの結果を表 1 の下段に示した。数字は 550 nm での光透過率である。

実施例 2 ~ 7

表 1 に示す組成で実施例 1 と同様な方法で成形

物を作成し、同様な着色評価を行った。着色評価基準を次に示す。A は無色透明、B はわずかに着色、C は透明であるが着色が少しある、D は着色がある、E は着色が著しい。

比較例 1 ~ 6

表 1 に示す組成で実施例 1 と同様な方法で成形物を作成し同様な着色評価を行った。その結果は表 1 の下段に示した。

400 nm ~ 700 nm の光透過率曲線の実施例、比較例の一部を第 1 図に示した。

表 1

組 成		実 施 例							比 較 例					
		1	2	3	4	5	6	7	1	2	3	4	5	6
エ ポ キ シ 樹 脂	エポン 828	100	100	100					100	100			100	100
	エポン 1004				100						100			
	DEN 438					100								
	EP 4080						100							
	セロキサイド 2021							100				100		
硬 化 剤	無水ヘキサヒドロキシフタル酸		100											
	無水メチルヘキサヒドロキシフタル酸	100		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
硬 化 促 進 剤	1.8 ジアザビシクロ (5.4.0) ウンデセン 7 の 2 エチルヘキササン塩	2.0			2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0		2.0	2.0	2.0
	1 シアノエチル 2 エチル 4 メチルイミダゾール		1.0								1.0			
	1.8 ジアザビシクロ (5.4.0) ウンデセン 7			1.0										
着 色 防 止 剤	トリラウリルトリチオフوسفァイト	2.0	1.0			2.0	2.0	2.0						
	トリイソプロピルトリチオフوسفァイト			2.0	1.0									
	トリフェニルフェニルオキシフوسفァイト									2.0				
	トリスノニルフェニルオキシフوسفァイト										2.0			
	チオジプロピオン酸ジラウリル											2.0		
	2.6 ジtertブチル 4 メチルフェノール 2-2' メチレンビス (4 メチル 6 tert ブチルフェノール)												2.0	2.0
特 性	着色度 150℃30 分硬化後	A	A	A	A	B	A	A	C	C	B	C	B	C
	光透過率 120℃3 時間硬化後	98	98	98	98	95	97	98	97	97	96	96	97	96
	(%) 150℃200 時間後	93	93	92	92	90	90	93	38	43	57	43	65	42

表1で明らかなようにチオフォスファイト類を添加した本発明の樹脂組成物は150℃硬化後の透明性、150℃200時間後の光透過率共に優れている。一般の酸化防止剤を加えた比較例では150℃200時間後の550 nmでの光透過率が30～60%程度であるのに対し、チオフォスファイト類を加えた実施例では90%以上となっており、著しい効果が認められた。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明におけるエポキシ樹脂組成物の波長400～700 nmの光透過率を従来知られているエポキシ樹脂組成物と比較して示すグラフである。

特許出願人 東芝ケミカル株式会社
代理人 弁理士 諸田 英二

第1図

